

COSMETIC**Publication number:** JP2025411**Publication date:** 1990-01-26**Inventor:** SUZUKI KAZUHIRO; SHIMIZU TORU**Applicant:** KOBAYASHI KOSE CO**Classification:****- international:** C08F290/06; C08F290/00; (IPC1-7): A61K7/00;
A61K7/02; A61K7/043**- european:** A61K7/48N3**Application number:** JP19880172967 19880712**Priority number(s):** JP19880172967 19880712**[Report a data error here](#)****Abstract of JP2025411**

PURPOSE: To provide a cosmetic containing an acryl-silicone graft copolymer having a specific organosiloxane side chain as a film-forming agent, having high cosmetic functionality and good applicability and forming a coating film having excellent water-resistance, oil-resistance and physical properties of the film. **CONSTITUTION:** The objective cosmetic having the above effects contains a film-forming agent consisting of an acryl-silicone graft copolymer produced by the radical copolymerization of (A) a dimethylpolysiloxane compound having a radically polymerizable group at one terminal of the molecule chain and expressed by formula (Me is CH₃; R₁ is CH₃ or H; R₂ is 1-20C bivalent saturated hydrocarbon group having straight or branched carbon chain which may be interrupted with 1-2 ether bonds; I is 3-300) and (B) a radically polymerizable monomer composed mainly of an acrylate and/or a methacrylate at a polymerization ratio (A:B) of 1:(19-1).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-25411

⑮ Int. Cl.⁵A 61 K 7/02
7/00
7/043

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)1月26日

Z 7306-4C
J 7306-4C
7306-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 化粧料

⑮ 特願 昭63-172967

⑮ 出願 昭63(1988)7月12日

⑭ 発明者 鈴木一弘 東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コーネー研究所内
 ⑭ 発明者 清水徹 東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コーネー研究所内
 ⑮ 出願人 株式会社小林コーネー 東京都中央区日本橋3-6-2
 ⑮ 代理人 弁理士 有賀三幸 外2名

明細書

るものである。

[従来の技術]

従来より、化粧料には、各種の皮膜形成剤の配合が行なわれており、それら皮膜形成剤の有効な皮膜形成性を利用した製品として、代表的には、ネイルエナメルなどの美爪料、アイライナー、マスカラなどのアイメイクアップ料がある。これら製品では、一般に塗膜の強度が要求され、連続塗膜を形成する物質が用いられている。具体的には、ネイルエナメルに於いてはニトロセルロース、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、またアイライナー、マスカラに於いては、合成樹脂エマルジョンであるポリ酢酸ビニルエマルジョン、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、或いはこれらの共重合物などの使用が知られている。

また、化粧料に望まれる要求は一層高くなり、化粧膜に良好な特性を付与すべく、例えば耐水性、耐油性があり、化粧くずれを防止するためなどに皮膜形成剤の応用及び開発が行なわ

1. 発明の名称

化粧料

2. 特許請求の範囲

(1) 皮膜形成剤として、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物とアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル共重合して得たアクリル-シリコーン系グラフト共重合体を含有することを特徴とする化粧料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、特定のオルガノシロキサン側鎖を有するアクリル-シリコーン系グラフト共重合体を皮膜形成剤として配合せしめてなる化粧料に関し、更に詳しくは、耐水性及び耐油性並びに塗膜物性に優れた皮膜を形成し、化粧機能性が高く、使用性の良い化粧料の提供を目的とす

れてきた。

一方、メイクアップ化粧料に於いて特に化粧くずれしにくく、化粧持続性に優れることが重要となり、撥水性のあるシリコーン油やシリコーン樹脂の使用が行われてきた。

[発明が解決しようとする課題]

前記したようにネイルエナメルやアイライナー、マスカラに於いて、皮膜形成剤の果たす役割は重要であるが、次のような点で不都合とするところがしばしば見受けられた。

すなわち美爪料に於いては、ニトロセルロースを皮膜形成剤として用い、溶剤である酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、トルエン等の有機溶剤に混融して使用しているのが一般的である。しかし、ニトロセルロースによって形成される皮膜は硬くて柔軟性に欠け、また光沢、付着性に乏しいものでもあった。そのことから塗膜に柔軟性を付与するためカンファ、フタル酸誘導体等の可塑剤の配合が必要であり、また光沢、付着性向上の為に樹脂類、例えばアルキッ

3

[課題を解決するための手段]

本発明者等は、前記した実情に鑑み、鋭意研究を行なった結果、アクリルーシリコーン系グラフト共重合体が、皮膜形成性に優れ、またそれによって形成された皮膜は耐水性、耐油性を有し、塗膜物性が良好であって、皮膜形成剤としてきわめて有効であることを見い出し、それを化粧料に配合したならば、その性能が発揮され、化粧機能性に優れ、使用性が良好である化粧料が得られるとの知見をもって発明を完成させたのである。

すなわち、本発明は、皮膜形成剤として、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物とアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル共重合して得たアクリルーシリコーン系グラフト共重合体を含有した化粧料に関するものである。

以下、本発明の構成について説明する。

本発明に於いて皮膜形成剤として用いられる

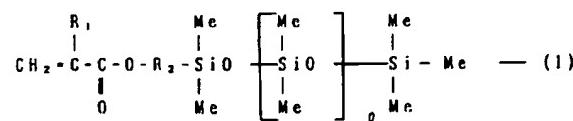
ド樹脂、ショ糖変性樹脂等を成分として配合するのが一般的である。従って、配合される可塑剤、樹脂類による皮膜物性への影響、また製品系の安定性を考慮して設計する必要があった。

またアイライナー、マスカラで使用される公知の合成樹脂エマルションに於いては耐水性のある皮膜が形成されるものの、製造時に混入される水溶性の活性剤や製品化の際の顔料分散に水溶性の活性剤の使用により、水や汗などによって皮膜そのものがはがれてしまう現象を生じ、付着の良さ、化粧持続性の良さという点で満足いくものではなかった。またアイライナー、マスカラの製品に於いては、イソバラフィン、シリコーン油などの揮発性溶剤を配合した非水系のタイプのものがある。この種の製品は、水や汗に対して十分な耐性、すなわち耐水性を有するが、形成される塗膜が主に高融点ワックスに因るものであり、皮脂や油に対して化粧くずれし易く、耐油性の点で十分満足できるところでなかった。

4

アクリルーシリコーン系グラフト共重合体は、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A)と、アクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー(B)とをラジカル共重合させることにより合成されるものである。

(A) の分子鎖の片末端にラジカル重合性を有するジメチルポリシロキサン化合物は、下記的一般式(1)で示されるものである。



Me : メチル基

R₁ : メチル基又は水素原子

R₂ : 場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で遮断されている、直鎖状又は分枝鎖状の炭素鎖を有する炭素原子 1 ~ 10 個の 2 値の飽和炭化水素基

g : 3 ~ 3 0 0

R₂ は場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で遮断されている直鎖状又は分枝鎖状の炭素鎖を有する炭素原子 1 ~ 10 個の飽和炭化水素基を表されるものであるが、これには具体的に

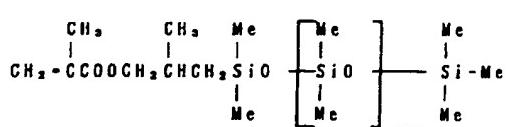
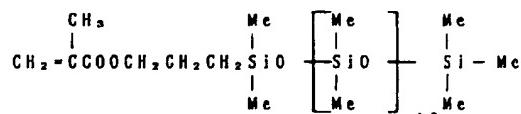
-CH₂- , {CH₂}₃ , -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- ,
{CH₂}-{CH₂}-{CH₂}- , -CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂- ,
-CH₂CH₂OCH₂CH(CH₃)CH₂- ,
-CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂- などが例示される。R₂ は 3 ~ 300 好ましくは 5 ~ 100 の範囲であり、これは 3 未満であると形成後の皮膜の耐水性が充分でなかったり、本発明の皮膜形成剤を溶解する溶剤として有用な揮発性シリコーン油等への相溶性が低下することになり、また 300 を超えると、得られるアクリル-シリコーン系グラフト共重合体のガラス転位点が低下しすぎるために、充分な強度を有する皮膜を形成することができなくなることによる。

この分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有する一般式(1)で表わされるジメチルポリシロ

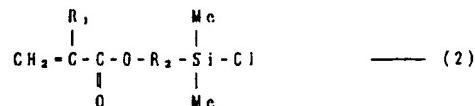
7

ℓ : $3 \sim 300$ (前出)

しかして分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物として好適に用いられるものの具体例としては以下に述べるものが挙げられる。

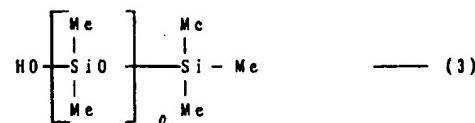


キサン化合物は、代表的には下記の一般式(2)で表わされる(メタ)アクリレート置換クロロシラン化合物と一般式(3)で表わされる末端水酸基置換ジメチルポリシリコキサンとを常法に従い、脱塩酸反応させることにより得ることができるが、合成方法は、これに限定されるものではない。

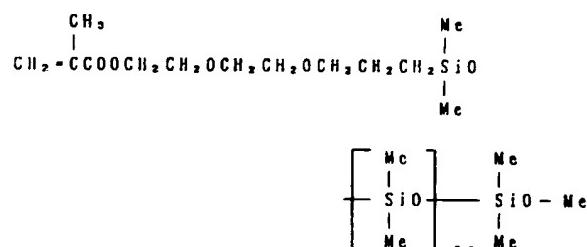
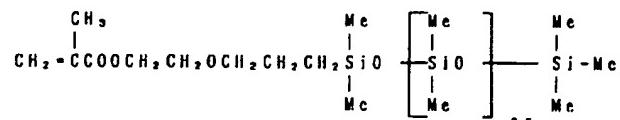


R₁ : メチル基又は水素原子（前出）

R₂ : 場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で
遮断されている。直鎖状又は分枝鎖状の
炭素鎖を有する炭素原子 1 ~ 10 個の 2
価の飽和炭化水素基（前出）



8



一方(8)のアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性不飽和結合を分子中に1個有する化合物を意味し、使用されるアクリレート及び／又はメタクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、カーブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ

2

エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フルオロ炭素鎖1～10のバーフロロアルキル(メタ)アクリレートを例示することができる。本発明においてアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするということは、上記ラジカル重合性モノマーにおいてアクリレート及び／又はメタクリレートの1種又は2種以上の合計量が、ラジカル重合性モノマー全体の50重量%以上を占めることを意味する。これはアクリレート及び／又はメタクリレートの合計量が50重量%未満であると、良好な皮膜を得ることができないことを理由とするものである。

本発明におけるラジカル重合性モノマーにおいて、上記したアクリレート及び／又はメタクリレート以外に必要に応じて種々の化合物を使用することができる。これらの重合性モノマーとしては、ステレン、置換ステレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、

1 1

が少なくなりすぎると、アクリルーサリコーン系グラフト共重合体の強度が低下するために良好な強度の皮膜の形成ができなくなることによるものである。

(A)の分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物と(B)のアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとの共重合はベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、アソビスイソブチロニトリル等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行われ、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法のいずれの方法の適用も可能である。これらの中でも溶液重合法は、得られるグラフト共重合体の分子量を最適範囲に調整することが容易であることより好ましい方法である。用いられる溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、イ

マレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アクリロニトリル、フッ化オレフィン等を例示することができる。

本発明において(A)の分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物と(B)のアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとの重合比率((A)/(B))は1/19～1/1の範囲内にあることが必要である。これは1/19未満になって(A)の分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物の割合が少なくなりすぎると、形成後の皮膜の耐水性が充分でなかったり、本発明のアクリルーサリコーン系グラフト共重合体を溶解する溶剤として有用であるオクタメチルシクロテトラシロキサン等の揮発性シリコーン油等への相溶性が低下することになったりし、また反対に1/1を超えて(B)のアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーの割合

1 2

ソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

重合反応は50～180℃、好ましくは60～120℃の温度範囲内において行なうことができ、この条件下に5～10時間程度で完結させることができる。このようにして製造されるアクリルーサリコーン系グラフト共重合体は、GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量において、約3,000～約200,000、より好ましくは約5,000～約100,000の範囲にあることが必要であり、また-30～+60℃の範囲のガラス転位温度を持つことが好ましい。

前記した本発明での共重合物は、皮膜形成剤として活用する各種の化粧料を用いることができる。この適用にあたっては、例えばネイルエナメルのような美爪料の場合、前記共重合体を揮発性のイソバラフィン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、トルエンなどは炭化水素系に溶解させて配合することができ、塗布後には連続塗膜が形成される。

1 3

—68—

1 4

配合量は 10 ~ 70 %、好ましくは 30 ~ 60 % である。共重合物の配合量が少なくなると皮膜が薄くなり、その機能を期待するには不十分となり、また多くなりすぎると製品の粘度が高くなり、爪上に塗布しづらくなる。またこの場合、膜塑物性は従来の製品がカンファ、フタル酸誘導体、あるいはアルキッド樹脂などの添加剤によって主にコントロールしていたのに對し、本発明にあっては、アクリル鎖の組成変化、またシリコン鎖の長さにより変化させて塗膜物性をコントロールする事が出来る。すなわち、アクリル鎖部分に例えばメチルメタクリレートを多く導入すれば形成される膜は硬くなり、他方ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を多くすれば軟かい皮膜となすことが出来ると共に溶剤に対する溶解性を高める事が出来る。またシリコーン鎖を長くすることによって塗膜に滑沢性を付与する事が出来る。

またアイライナー、マスカラの非水系アイ

15

のメーキャップ化粧料が挙げられる。このことは、前記共重合物を皮膜形成成分として、あるいは結合剤として使用しうるものであればよく、何れを問うものでない。

尚、本発明の化粧料は前記共重合物以外の成分としては、従来化粧料基剤を構成する成分とからなる。化粧料基剤成分をより具体的に例示すれば油脂類・ロウ類、炭化水素類・脂肪酸・高級アルコール・エステル類等の油剤成分、白色顔料・着色顔料・体质顔料等の粉体成分、金属石ケン、ゲル化剤、タル色素、界面活性剤、多価アルコール類、高分子化合物、水、有機溶剤、その他添加剂として防腐剤、アルカリ剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、美肌用成分等であり、これらは製品種や化粧目的に応じて適宜選択して用いられる。

[実施例]

以下、本発明について参考例及び実施例を挙げてさらに説明する。尚、これらは本発明を何ら限定するものでない。

17

メーキャップ料では、前記共重合物をイソパラフィン、揮発性シリコーンに溶解して配合することができ、塗布後には、溶剤が揮発し、連続性の塗膜が形成される。配合量は、5 ~ 60 %、好ましくは 10 ~ 40 % である。この場合、他の配合成分、例えばワックス類、あるいは顔料などの配合量にもよるが、共重合物の配合量が少なくなると、形成された塗膜に連続性が無くなり、また多くなりすぎると製品時の粘度が高くなつて使用しづらくなつたり、リムーバーで除去する際に落ちなくなつて目の周りに負担をかけるので好ましくない。

上記したように、本発明に於いては、前記共重合物を皮膜形成が要求される製品に利用する事でその特性が發揮され、極めて有用な化粧料が得られる。

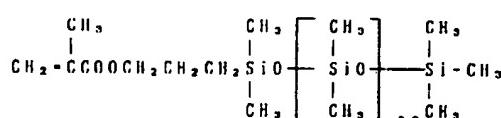
本発明の化粧料としては美爪料、アイメイクアップ化粧料はもとより、クリーム、乳液等の基礎化粧料、整髪料等の頭髪化粧料、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドウ、口紅等

16

参考例 [1]

アクリル-シリコーン系グラフト共重合体の合成

下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン 35 g



メチルメタクリレート 45 g、2-エチル-ヘキシルアクリレート 20 g、トルエン 100 g を混合し、続いてアゾイソブチロニトリル 1.5 g を添加、溶解させた後、攪拌下に 80 ~ 90 °C の温度範囲内で 5 時間反応させ粘稠な溶液を得た。この溶液を 2 l のメタノール中に注ぎ込み、グラフトポリマーを沈殿析出せしめた。沈殿物を沪別し、乾燥させて白色状物 88 g を得た。このものは、赤外吸収スペクトルによりジメチルポリシロキサンがグラフト化されたメタ

—69—

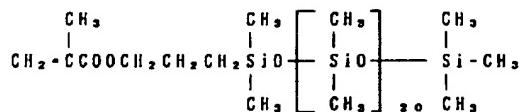
18

クリレートポリマーであることが確認され、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は約13,000であり、ガラス転位温度は37℃であった。

参考例 [2]

アクリル-シリコーン系グラフト共重合体の合成

参考例[1]と同様な条件下に下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン25g、メチルメタクリレート50g、n-ブチルメタクリレート15g、酢酸ビニル10gから、グラフトポリマーを得た。このもののGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は約11,000であり、ガラス転位温度は26°であった。



次に本発明で得た共重合物を用いた化粧料の

19

して製品を得た。

以上の如くして得た実施例1と比較例1のアイライナーについて耐久テスト及び官能評価を行った。その結果を表1に示す。

尚、耐久テストは、製品をナイロン樹脂板の上に6ミルのドクターブレードにて薄膜を作り、乾燥後、試験に供した。耐水性は水に、耐油性は人工皮脂に浸することで評価した。また、擦過強度は薄膜を手指でこすることで評価した。その結果は、○を良好、×を悪いとして表わした。

また、官能評価は女性パネル20名を用い、表1に記載した評価項目につき、非常に良いを3点、良いまたはふつうであるを2点、悪いを1点として行ない、それぞれの平均点が2.5点以上を◎、1.5~2.5点を○、1.5点未満を×として表わした。

例を示す。

実施例 [1] アイライナー

(成分) (重量部)

(1) イソバラフィン 45.0

(2) アクリル-シリコーン系グラ

フト共重合体 (参考例 [1] で得
たもの)

(3) 有機性ベントナイト 3.0

(4) 1, 3-ブチレングリコール 1.0

(5) 香料 適量

(6) 着色顔料 20.0

(製法)

成分(1)に成分(2)を溶解し、成分(3)と(4)の混合物を加える。これに成分(5)、(6)を加え、3本ロールにて均一に分散した後、容器に充填して製品を得た。

比較例 1 アイライナー

実施例1の处方中、成分(2)の代りにマイクロクリスタリンワックス5部、ロジン酸ベンタエリスリトール25部とで置換した以外は同様に

20

表 1

試験項目	実施例1	比較例1
(耐久テスト)		
・耐水性	◎	○
・耐油性	◎	×
(官能評価)		
・擦過強度	◎	×
・塗り易さ	○	○
・化粧膜の異和感	○	○
・化粧持続性	◎	○

表1から明らかなように、本発明品は、塗膜に耐水性、耐油性があり、擦過に対する強度が良く、また化粧くずれしにくく、化粧もちに優れることが確認、実証された。

実施例 [2] ネイルエナメル

(成分) (重量部)

(1) イソバラフィン 65.0

21

—70—

22

- (2) アクリルーシリコーン系グラ
フト共重合体（参考例[2]で得た
もの）
- (3) 着色顔料
(製法)

成分(1)に成分(2)を混合溶解後、成分(3)を均質分散した後、容器に充填して製品を得た。

実施例[3] マスカラ

(成分)	(重量部)
(1) イソパラフィン	52.0
(2) アクリルーシリコーン系グラ フト共重合体（参考例[1]で得 たもの）	25.0
(3) 有機性ペントナイト	3.0
(4) パラフィンワックス	5.0
(5) カルナバワックス	4.0
(6) 1, 3-ブチレングリコール	1.0
(7) 香料	適量
(8) 顔料	10.0

23

後、水や汗また皮脂などに対して強いため、化粧くずれしにくく、化粧持続性に優れたものである。

また本発明で使用される共重合物は、分子構造を調整することによって性状を変えることができ、製品や使用目的に応じた選択が可能であり、またそれによって製品物性をコントロールすることができる点でも有利である。

以上

出願人 株式会社 小林コーネー

代理人 弁理士 有賀三幸

弁理士 高野登志雄

弁理士 小野信夫

(製法)

成分(1)に成分(2)を溶解後、成分(3)～(6)を加熱溶解し、これに成分(7)、(8)を加え、3本ロールにて均一分散した後、容器に充填して製品を得た。

以上の如くして得た実施例[3]のマスカラは、塗膜に耐水・耐油性があり、使用感触も良好なものであった。

[発明の効果]

以上詳述した如く、本発明は、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシリコサン化合物とアクリレート及び／又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル共重合して得たアクリルーシリコーン系グラフト共重合体を皮膜形成剤として配合することで、その機能が有効に發揮され、化粧塗膜に耐水性、耐油性が付与され、塗膜物性も良好となり、従来に増してきわめて優れた化粧料の提供を可能としたのである。

かくして得られた本発明の化粧料は、使用

24

手続補正書（自発）

平成元年六月23日

特許庁長官 吉田文毅

1. 事件の表示

昭和63年特許願第172967号

2. 発明の名称

化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 株式会社 小林コーネー

4. 代理人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(元103)
共同ビル 電話(669)090

氏 名 (6870) 弁理士 有賀三幸

住 所 同 上

氏 名 (7756) 弁理士 高野登志雄

5. 補正命令の日付

自 発

方 式 査



- 1 -

06 同第23頁、最下行

「顔料」とあるを「着色顔料」と訂正する。

07 同第24頁、第2行

「(3)～(6)を加熱」とあるを「(3)～(6)を加えて
加熱」と訂正する。

08 同第24頁、第4～5行

「製品を得た。」とある次に行をかえて次文
を挿入する。

「実施例〔4〕 アイライナー(乳化型)

(成分)

(重量部)

(1)ステアリン酸	2.0
(2)セタノール	0.5
(3)ビースワツクス	5.0
(4)セスキオレイン酸ソルビタン	0.5
(5)モノオレイン酸ソルビタン	0.5

(6)トリエタノールアミン 1.2

(7)着色顔料 1.4.0

(8)ポリメタクリル酸 0.5

(9)アクリルーサリコーン系グラフト共重合体 1.2.5
(参考例〔1〕で得たもの)

00イソパラフィン 1.2.5

01パラオキシ安息香酸メチル 0.2

02精製水 損量

(製法)

成分(1)～(5)及び(9)～00を混合し、加熱溶解
する。これに成分(6)～(8)及び01～02を混合、
加熱溶解して加えた後、乳化を行ない、冷却
後容器に充填して製品を得た。」

09 同第24頁、第6行

「実施例〔3〕のマスカラ」とあるを
「実施例〔2〕、〔3〕及び〔4〕の製品」と訂正

する。